

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C07C 7/20, 15/44, 15/46, 51/50</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/46504</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Dezember 1997 (11.12.97)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/02758 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 28. Mai 1997 (28.05.97)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 196 22 498.5      5. Juni 1996 (05.06.96)      DE 196 34 470.0      27. August 1996 (27.08.96)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> SUTORIS, Heinz, Friedrich [DE/DE]; Zellerstrasse 9b, D-67227 Frankenthal (DE). AUMÜLLER, Alexander [DE/DE]; Rieslingweg 25, D-67435 Neustadt (DE). UHR, Hermann [DE/DE]; Max-Beckmann-Strasse 22c, D-67227 Frankenthal (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, CN, JP, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> MIXTURES CONTAINING MONOMERS AND STABILIZERS  <b>(54) Bezeichnung:</b> MISCHUNGEN, ENTHALTEND MONOMERE UND STABILISATOREN  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns substance mixtures containing: (A) monomers containing vinyl groups; and (B) an active amount of a mixture which inhibits premature polymerization of the monomers containing vinyl groups during their purification or distillation and contains: (i) between 0.05 and 4.5 wt %, relative to the total mixture (B), of at least one N-oxyl compound of a secondary amine which has no hydrogen atom at the <math>\alpha</math>-C atoms; and (ii) between 99.95 and 95.5 wt %, relative to the total mixture (B), of at least one nitro compound. The invention further concerns a process for inhibiting the premature polymerization of monomers, and the use of mixture (B) for inhibiting the premature polymerization of monomers.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Stoffmischungen, enthaltend (A) vinylgruppenhaltige Monomere, (B) eine wirksame Menge einer die vorzeitige Polymerisation der vinylgruppenhaltigen Monomeren während deren Reinigung oder Destillation inhibierenden Mischung, enthaltend (i) 0,05 bis 4,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung (B), mindestens einer N-Oxyl-Verbindung eines sekundären Amins, welches keine Wasserstoffatome an den <math>\alpha</math>-C-Atomen trägt, sowie (ii) 99,95 bis 95,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung (B), mindestens einer Nitroverbindung, Verfahren zur Inhibierung der vorzeitigen Polymerisation von Monomeren sowie die Verwendung von Mischung (B) zur Inhibierung der vorzeitigen Polymerisation von Monomeren.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbajdschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Mischungen, enthaltend Monomere und Stabilisatoren

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen, welche neben vinylgruppenhaltigen Monomeren zur Verhinderung von deren vorzeitiger Polymerisation während der Reinigung oder Destillation noch mindestens eine Nitroxyl- sowie mindestens eine Nitro-  
10 verbindung enthalten, ein Verfahren zur Reinigung oder Destillation von solchen Monomeren, ohne daß deren vorzeitige Polymerisation stattfindet, sowie die Verwendung von Mischungen, welche Nitroxyl- und Nitroverbindungen enthalten, zur Inhibierung der vorzeitigen Polymerisation von vinylgruppenhaltigen Monome-  
15 ren.

Es ist bekannt, daß viele ungesättigte Verbindungen bei Temperaturerhöhung zu, in der Regel radikalisch verlaufender, Polymerisation neigen. So müssen beispielsweise vinylaromatische  
20 Verbindungen, wie Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol, mit geeigneten Verbindungen stabilisiert werden, um eine vorzeitige Polymerisation bei der destillativen Reinigung der großtechnisch erhaltenen Rohprodukte zu verhindern. Üblicherweise werden dabei diese Stabilisatoren oder Polymerisationsinhibitoren den zu  
25 destillierenden Rohprodukten vor dem Reinigungsschritt zugesetzt. Trotz dieser Maßnahme erhält man nach wie vor beträchtliche Anteile an Polymeren. Im Einzelfall kann, besonders auch bei Betriebsstörungen, während der Reinigung oder Destillation eine komplette Polymerisation der vorliegenden Monomeren oder Mono-  
30 merengemischs erfolgen. Hier resultieren durch den enormen Reinigungsaufwand und den Produktionsausfall hohe Kosten.

In den sowjetischen Patentschriften 1 027 150, 1 558 888 und 1 139 722 wird die Stabilisierung von Styrol durch Verwendung  
35 von Nitroxyl- oder Bisnitroxylverbindungen beschrieben.

Aus der japanischen Schrift Hei 1-165 534 sind I-Piperidyloxy-Derivate als Polymerisationsinhibitoren für Styrol bekannt. US-Patent 3 733 326 beschreibt die Inhibierung der Polymerisation  
40 von Vinylmonomeren durch Einsatz von radikalischen Precursorverbindungen.

Nitroverbindungen wie 2-Nitro-p-kresol oder 2,6-Dinitro-p-kresol werden in den US-Patentschriften 4 086 147, 4 105 506 und  
45 4 252 615 als Polymerisationsinhibitoren aufgeführt. Die US-Patentschriften 4 132 602 und 4 132 603 offenbaren die Verwendung von halogenierten nitroaromatischen Verbindungen zur

Inhibierung der Polymerisation von Vinylaromaten während deren destillativen Aufarbeitung.

Alle diese genannten Nitroverbindungen besitzen jedoch nur  
5 geringe Stabilisierungswirkung, weshalb sie in verhältnismäßig hohen Konzentrationen eingesetzt werden müssen. Berücksichtigt man noch die relativ hohe Toxizität dieser Nitroverbindungen, bringt deren Einsatz ein beträchtliches Gefahrenpotential für das Bedienungspersonal sowie die Umwelt mit sich.

10

Die Verwendung von Inhibitoren auf Basis von N-Nitrosodiphenylamin in Kombination mit Dinitrokresolderivaten bei der Vakuumdestillation von Vinylaromaten wird in den US-Patentschriften 3 988 212 und 4 341 600 beschrieben. Bei Anwesenheit von Sauerstoff läßt sich eine Polymerisation von vinylaromatischen Verbindungen beim Erhitzen nach der Lehre der US-PS 4 466 904 und 4 468 343 durch Verwendung eines Inhibitors auf Basis von Phenothiazin, 4-tert.-Butylcatechol, 2,6-Dinitro-o-kresol oder 2,6-Dinitro-p-kresol mit entweder Phenyldiamin oder 4-tert.-Butylcatechol verhindern. Nach EP 240 297 kann eine Polymerisation von Vinylaromaten beim Erhitzen durch Einsatz von Hydroxylaminderivaten und Dinitrophenol unterbunden werden. Ein Nachteil dieser Inhibitorsysteme besteht jedoch in der starken Abhängigkeit ihrer Wirksamkeit vom Sauerstoffgehalt, d.h. es muß unter den Bedingungen der Reinigung oder Destillation entsprechend der ungleichmäßigen Verteilung des Restsauerstoffs in dem entsprechenden Aggregat mit einer unterschiedlichen Inhibierungswirkung dieser Zusätze gerechnet werden. Dies erschwert aber deren kontrollierten Einsatz.

30

Mischungen von Nitroxyl- und Nitroverbindungen werden in der US-Patentschrift 5 254 760 zur Stabilisierung von vinylaromatischen Verbindungen während der Reinigung oder Destillation beschrieben. Die Nitroxyl- und Nitroverbindung wird dabei in  
35 Mengen von 5 bis 95 Gew.-% und 95 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung eingesetzt. Da Nitroxylverbindungen in der Regel sehr teuer sind, stellt dieser Stabilisierungszusatz, der in bestimmtem Anteil dem Rohprodukt vor der Aufarbeitung kontinuierlich zugegeben werden muß, einen nicht zu  
40 vernachlässigenden Kostenfaktor dar.

Weiter besteht die Gefahr, daß bei Verwendung von Polymerisationsinhibitoren mit relativ hohen Anteilen an Nitroxylverbindung(en), diese zum Teil in das Reinprodukt verschleppt  
45 werden und dort zu einer Hemmung der möglicherweise gewollten Polymerisation führen.

Ein weiterer Nachteil dieser Mischungen ist deren relativ geringe Wirksamkeit im Hinblick auf die zeitliche Verzögerung der Polymerisation der Monomeren. Wird beispielsweise als Folge einer Betriebsstörung die Zuführung der Inhibitor/Rohmonomeren-Mischung 5 in die Destillationsapparatur unterbrochen, so fehlt nicht nur die durch deren kontinuierliche Einleitung bewirkte Kühlung des Kolonnensumpfs, sondern es findet zusätzlich durch unzureichende Stabilisierung eine exotherme Polymerisation mit Freisetzung von Wärme und damit einhergehender Temperaturerhöhung statt, welche 10 wiederum die Polymerisation beschleunigt. Im Extremfall kann so ein entsprechendes Reinigungs- oder Destillationsaggregat durch massive Polymerenbildung für längere Zeit unbrauchbar werden.

Eine hohe zeitliche Retardierung der Polymerisation ist daher 15 für den betrieblichen Einsatz entsprechender Inhibitoren ein wichtiger Gesichtspunkt.

Somit bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, Mischungen von vinylgruppenhaltigen Monomeren zur Verfügung 20 zu stellen, welche für eine ausreichend lange Zeit wirksam und kostengünstig gegen vorzeitige Polymerisation während der Reinigung oder Destillation stabilisiert sind und im Reinprodukt möglichst keine störenden Inhibitorreste mehr enthalten.

25 Überraschenderweise wurde gefunden, daß alle diese Kriterien durch Stoffmischungen erfüllt werden, welche

(A) vinylgruppenhaltige Monomere,

30 (B) eine wirksame Menge einer, die vorzeitige Polymerisation der vinylgruppenhaltigen Monomeren während deren Reinigung oder Destillation inhibierende Mischung, enthaltend,

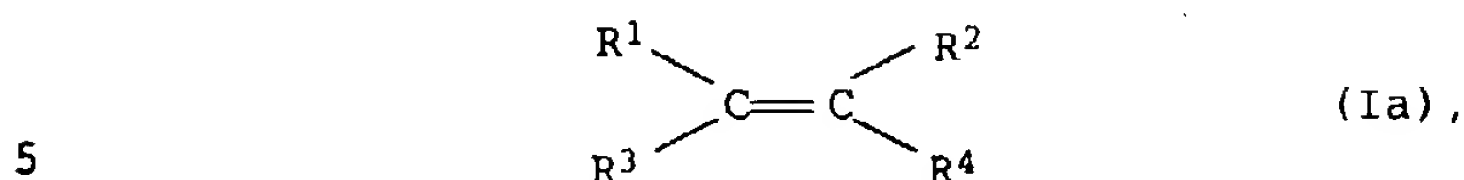
35 (i) 0,05 bis 4,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung (B), mindestens einer N-Oxyl-Verbindung eines sekundären Amins, welches keine Wasserstoffatome an den  $\alpha$ -C-Atome trägt, sowie

40 (ii) 99,95 bis 95,50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung (B), mindestens einer Nitroverbindung

enthalten.

Bevorzugt sind Stoffmischungen, welche 0,1 bis 4,0 Gew.-% der 45 Komponente (i) und 99,9 bis 96 Gew.-% der Komponente (ii), jeweils bezogen auf die Gesamtmischung (B), enthalten.

Bevorzugte vinylgruppenhaltige Monomere (A) sind solche der Formel (Ia)



worin bedeuten:

- 10  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -Alkenyl, unsubstituierte oder substituierte aromatische oder heteroaromatische Reste oder Halogen,

mit der Bedingung, daß nicht mehr als zwei dieser Reste zugleich  
15 unsubstituierte oder substituierte aromatische oder heteroaromatische Reste sind.

Die  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkylreste umfassen dabei die linearen Alkylketten von Methyl über Ethyl bis zu Hexyl aber auch die entsprechenden  
20 verzweigten Reste. Ebenso kommen als  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -Alkenylreste Ethenyl, Propenyl usw. bis hinauf zu Hexenyl sowie die im gesättigten Teil verzweigten Gruppen in Frage. Als aromatische oder heteroaromatische sowohl unsubstituierte wie auch substituierte Gruppen sind beispielsweise Phenyl, Pyridyl, Alkylphenyl oder -pyridyl,  
25 wie Methylphenyl oder -pyridyl oder Ethylphenyl oder -pyridyl, Alkenylphenyl oder -pyridyl, wie Vinylphenyl oder Vinylpyridyl, Carboxyphenyl oder -pyridyl, Formylphenyl oder -pyridyl, Sulfo-phenyl oder -pyridyl, Hydroxyphenyl oder -pyridyl, Aminophenyl oder -pyridyl, Nitrophenyl oder -pyridyl aber auch Naphthyl oder  
30 mit Alkyl-, Alkenyl-, Carboxy-, Formyl-, Sulfo-, Hydroxy-, Amino- oder Nitro-Gruppen substituiertes Naphthyl zu nennen. Üblicherweise wird als Halogenrest Fluor oder Chlor, gelegentlich auch Brom verwendet.

35 Werden etwa Verbindungen mit je einem aromatischen oder heteroaromatischen Rest einerseits sowie einem  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl andererseits in Betracht gezogen, so ergeben sich, wenn die verbleibenden beiden Reste aus  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  Wasserstoff sind, exemplarisch als zuzusetzende Monomere  $\alpha$ -Methylstyrol (2-Phenyl-propen-1), die  
40 beiden  $\beta$ -Methylstyrolisomeren (cis- und trans-1-Phenyl-propen-1),  $\alpha$ -Ethylstyrol (2-Phenyl-buten-1), die beiden  $\beta$ -Ethylstyrolisomeren (cis- und trans-1-Phenyl-buten-1) bis zum  $\alpha$ -Hexylstyrol (2-Phenyl-octen-1) oder die beiden  $\beta$ -Hexylstyrolisomeren (cis- und trans-1-Phenyl-octen-1).

45

Analog ergeben sich unter Verwendung des Pyridyl anstelle des Phenylrestes die Verbindungen 2-Pyridyl-propen-1, cis- und trans-1-Pyridyl-propen-1, 2-Pyridyl-buten-1, cis- und trans-1-Pyridyl-buten-1 bis zu 2-Phenyl-octen-1 und den beiden 5 Isomeren cis-1-Pyridylocten-1 und trans-1-Pyridyl-octen-1. Eingeschlossen sind hier natürlich auch die Isomeren, die sich durch die Stellung des Pyridin-N-Atoms zur die Vinyl- mit der Pyridylgruppe verknüpfenden Bindung unterscheiden. Sind der Phenyl- oder Pyridylrest mit den oben erwähnten Gruppen substituiert, so ergeben sich Verbindungen, wie  $\alpha$ -Methylstyrolsulfonsäure (2-Sulfo-phenyl-propen-1),  $\alpha$ -Methylnitrostyrol (2-Nitrophenyl-propen-1),  $\alpha$ -Ethyl-styrolsulfonsäure (2-Sulfophenyl-buten-1),  $\alpha$ -Ethyl-nitrostyrol (2-Nitrophenyl-buten-1), die pyridylanalogen Monomeren oder die cis/trans-Isomeren der entsprechenden  $\beta$ -substituierten 15 Verbindungen. Selbstverständlich sind auch hier die Isomeren eingeschlossen, die sich durch Stellung des Substituenten am Benzolring relativ zur Phenyl-Vinyl-Bindung oder im Falle des substituierten Pyridinrestes, durch die relative Stellung von Pyridin-N-Atom, Substituent und Pyridyl-Vinyl-Bindung zueinander ergeben. 20

Durch Wahl eines aromatischen oder heteroaromatischen Restes einerseits sowie eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe andererseits lassen sich, wenn die beiden verbleibenden Reste wiederum Wasserstoff sind, u.a. auch substituierte Butadiene als Monomere ableiten. 25 Eingesetzt werden können z.B. die Verbindungen 1- oder 2-Phenylbutadien, 1- oder 2-Pyridylbutadien mit dem entsprechenden cis/trans-Isomeren einerseits sowie im Falle des Pyridylrestes wiederum die Stellungsisomeren bedingt durch die relative Lage von N-Atom zu Pyridyl-Vinyl-Bindung. Auch hier können unterschied- 30 lichste, bereits weiter oben angeführte Substituenten am aromatischen oder heteroaromatischen System auftreten.

Weiter können erfindungsgemäß auch aromatisch oder heteroaromatisch substituierte Ethylene, wie Styrol, Vinylpyridin, Divinyl- 35 benzol, Nitrostyrol, Styrolsulfonsäure, Vinyltoluol sowie gegebenenfalls - deren Isomere eingesetzt werden.

Gemäß Formel (Ia) sind bei diesen monosubstituierten Ethylenen drei der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, Wasserstoff und nur eine aroma- 40 tische oder heteroaromatische gegebenenfalls substituierte Gruppe, d.h. in entsprechender Reihenfolge Phenyl, Pyridyl, Vinylphenyl, Nitrophenyl, Sulfophenyl und Methylphenyl. Falls gewünscht, können auch disubstituierte Ethylene, in welchen zwei oder vier Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> Wasserstoff und die übrigen 45 Reste aromatische oder heteroaromatische Gruppen sind, eingesetzt werden. Üblicherweise sind dies symmetrisch substituierte Stilbene, wie 4,4'-Diaminostilben, 4,4'-Dinitrostilben, 4,4'-Di-

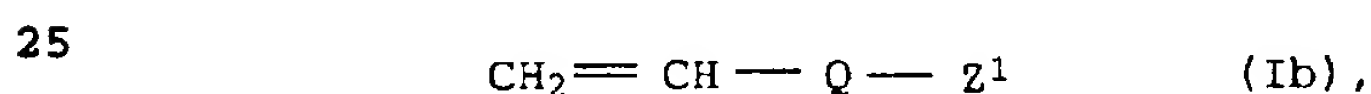


nitrostilben-2,2'-disulfonsäure, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure (Flavonsäure) oder deren cis- oder trans-Isomere. Natürlich kann man auch diejenigen Isomeren einsetzen, welche sich hinsichtlich der Stellung des Substituenten oder der Substituenten im aromatischen oder heteroaromatischen System relativ zur Vinylgruppe voneinander unterscheiden. Gemäß Formel (I) sind in diesen Stilbenen zwei der Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  Wasserstoff und die verbleibenden, nicht vicinal angeordneten Reste, welche in diesem Fall auch identisch sind, in entsprechender Abfolge Amino-phenyl, Nitrophenyl, Nitrosulfofenyl und Aminosulfofenyl.

Halogenhaltige Monomere, wie Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylbromid sowie Chloropren (2-Chlor-1,3-butadien) können ebenfalls in den beanspruchten Mischungen eingesetzt werden.

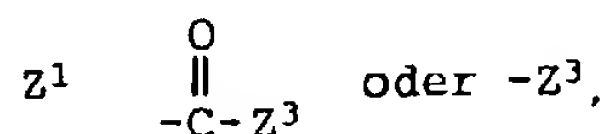
Selbstverständlich können nicht nur die vinylgruppenhaltigen Monomeren in Mischung mit ihren Isomeren eingesetzt werden, sondern auch in Mischungen untereinander, wie sie z.B. bei deren Herstellung im Rohprodukt anfallen.

Weiterhin bevorzugte vinylgruppenhaltige Monomere (A) sind solche der Formel (Ib)



wobei

Q Sauerstoff oder eine Gruppe  $-\text{NZ}^2-$ ,



$\text{Z}^2$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl oder gemeinsam mit  $\text{Z}^3$  eine gesättigte oder ungesättigte  $\text{C}_3$ -,  $\text{C}_4$ - oder  $\text{C}_5$ -Alkylenbrücke, in der bis zu zwei Gruppen  $\text{CH}_2$  durch  $\text{NH}$ ,  $\text{N}(\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl),  $\text{N}(\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -Aryl) oder Sauerstoff und bis zu zwei Gruppen  $\text{CH}$  durch  $\text{N}$  ersetzt sein können und

$\text{Z}^3$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl oder einen Rest, der zusammen mit  $\text{Z}^2$  eine gesättigte oder ungesättigte  $\text{C}_3$ -,  $\text{C}_4$ - oder  $\text{C}_5$ -Alkylenbrücke, in der bis zu zwei Gruppen  $\text{CH}_2$  durch  $\text{NH}$ ,  $\text{N}(\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl),  $\text{N}(\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -Aryl) oder Sauerstoff und bis zu zwei Gruppen  $\text{CH}$  durch  $\text{N}$  ersetzt sein können,



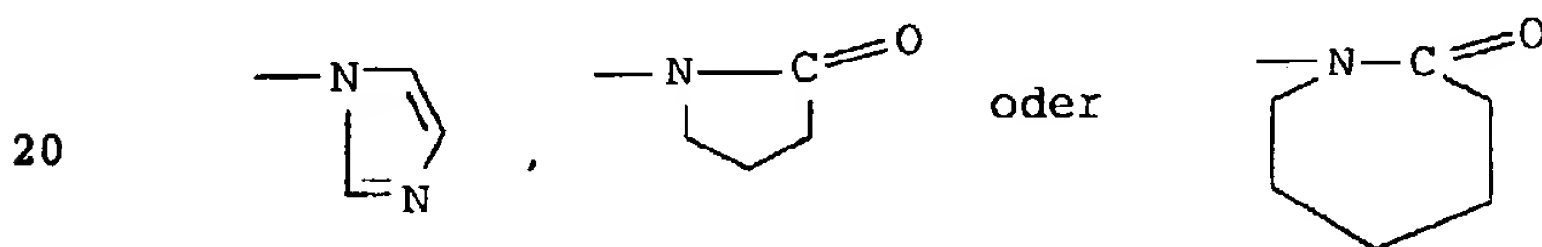
bedeuten.

Die Monomeren (A) der Formel Ib, die in den erfindungsgemäßen Gemischen enthalten sind, können als Variable Q Sauerstoff enthalten. Von diesen Monomeren eignen sich besonders die Vinyl-ether, in denen  $Z^1$  eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, also Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl oder tert-Butyl ist, als Bestandteil der erfindungsgemäßen Monomerenzusammensetzungen.

10

Ist die Variable Q eine Gruppe  $-NZ^2-$ , so ist  $Z^1$  vorzugsweise eine Gruppe  $-CO-Z^3$ .

Als Reste  $Z^3$  kommen neben Wasserstoff und den genannten  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppen auch solche Reste in Betracht, die zusammen mit der Gruppe  $-NZ^2-$  einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis 7-gliedrigen Ring bilden. Beispiele solcher Ringsysteme sind:



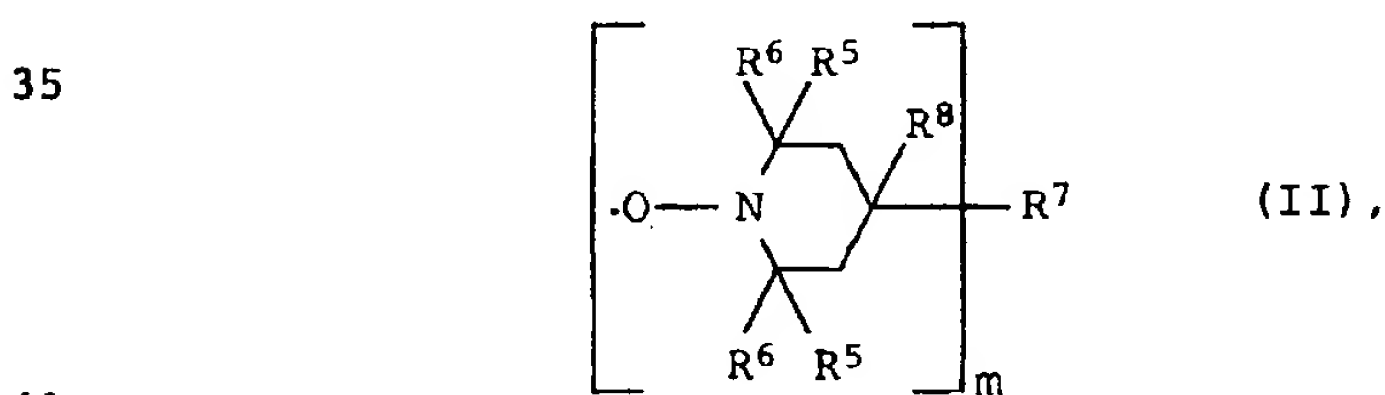
darunter besonders der N-Pyrrolidinonyl- und der N-Caprolactamylrest.

25

Bevorzugte Monomere in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind N-Vinylformamid, N-Vinyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-ε-caprolactam sowie die oben genannten  $C_1$ - $C_4$ -Alkylvinylether.

30 Besonders bevorzugt unter diesen Monomeren ist N-Vinylformamid.

Bevorzugte N-Oxyl-Verbindungen in den erfindungsgemäßen Monomerenzusammensetzungen sind solche der allgemeinen Formel (II)



wobei

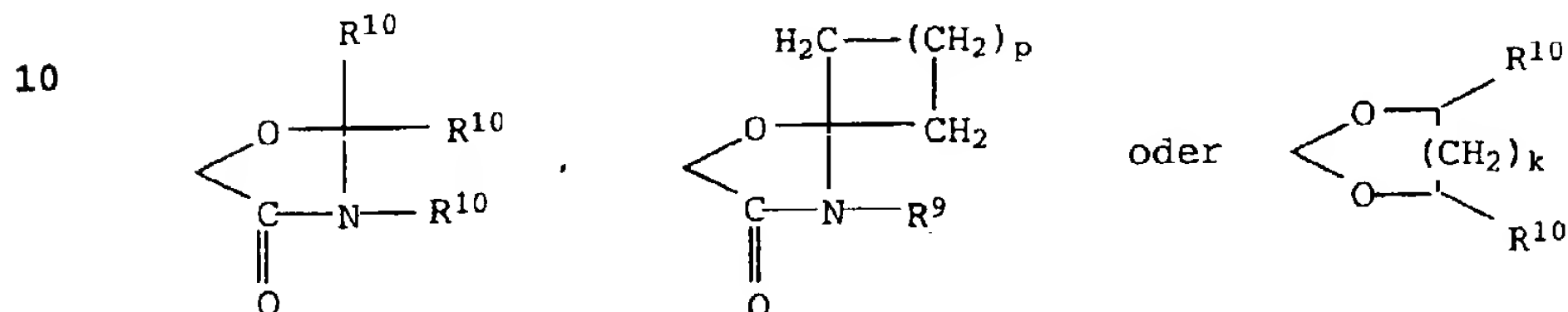
$R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander jeweils  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Phenyl oder gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten Kohlenwasserstoffring,

45

$R^7$  Wasserstoff, Hydroxy, Amino oder einen m-wertigen über Sauerstoff oder Stickstoff gebundenen organischen Rest oder zusammen mit  $R^8$  Sauerstoff oder eine unter  $R^8$  definierte Ringstruktur,

5

$R^8$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl oder zusammen mit  $R^7$  Sauerstoff oder zusammen mit  $R^7$  und dem C-Atom, an das sie gebunden sind, folgende Ringstrukturen



wobei für die Fälle, in denen  $R^7$  mit  $R^8$  einen gemeinsamen Rest bildet,  $m = 1$  ist,

20  $R^9$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl oder  $-(CH_2)_z-COOR^{10}$ ,

$R^{10}$  gleiches oder verschiedenes  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,

$k$  0 oder 1,

25

$z$  und  $p$  unabhängig voneinander jeweils 1 bis 12 und

$m$  1 bis 100

30 bedeuten.

$R^5$  und  $R^6$  können  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl sein oder sie können zusammen eine Tetra- oder Pentamethylengruppe bilden. Vorzugsweise sind  $R^5$  und  $R^6$  Methylgruppen.

Als  $R^8$  kommen beispielsweise Wasserstoff, die oben genannten  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppen sowie Pentyl, sec.-Pentyl, tert.-Pentyl, Neopentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 2-Methylhexyl, Octyl, Isooctyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, 2-Methylnonyl, Isononyl, 2-Methyloctyl, Decyl, Isodecyl, 2-Methylnonyl, Undecyl, Isoundecyl, Dodecyl und Isododecyl, (die Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl und Isodecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Carbonylverbindungen ab; vgl. dazu

45 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol.

A1, Seiten 290-293, sowie Vol. A10, Seiten 284 und 285) in Betracht.

p ist bevorzugt 6 bis 12, besonders bevorzugt 9.

5

z ist bevorzugt 1 bis 4, besonders bevorzugt 2.

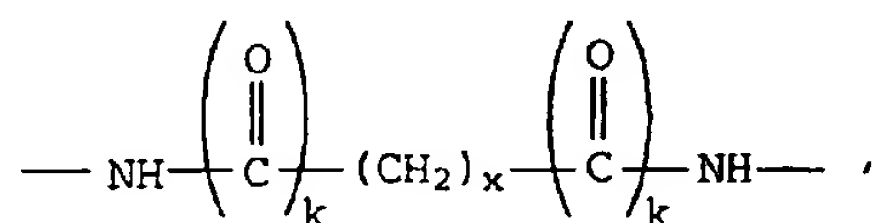
Als R<sup>9</sup> kommen neben Wasserstoff beispielsweise die oben angegebenen C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen in Betracht. Bevorzugt steht R<sup>9</sup> für  
 10 Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder (CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-COO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl), besonders bevorzugt für die Reste -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-CH<sub>3</sub> und -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>-CH<sub>3</sub>.

R<sup>10</sup> kann beispielsweise eine der oben genannten C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl-  
 15 gruppen oder Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl oder Octadecyl sein. Bevorzugt sind Dodecyl und Hexadecyl.

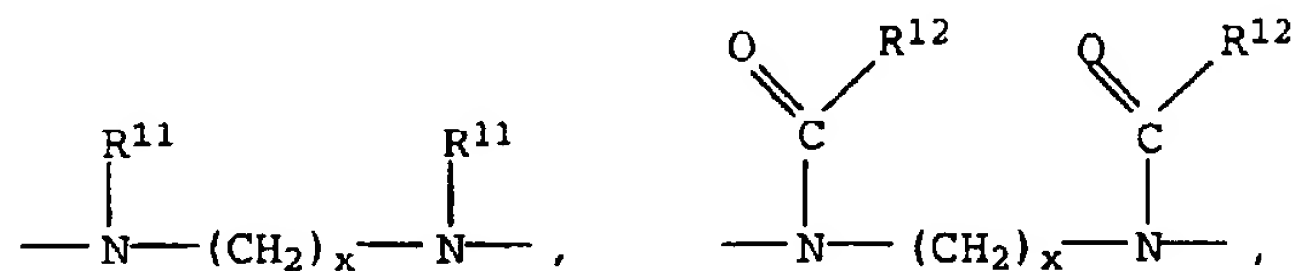
Bevorzugte einwertige über Sauerstoff gebundene organische Reste R<sup>7</sup> sind Hydroxy und (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppen wie beispielsweise  
 20 Methoxy, Ethoxy, Propoxy und t-Butoxy.

Bevorzugte m-wertige Reste R<sup>7</sup> sind beispielsweise die folgenden  
 Reste

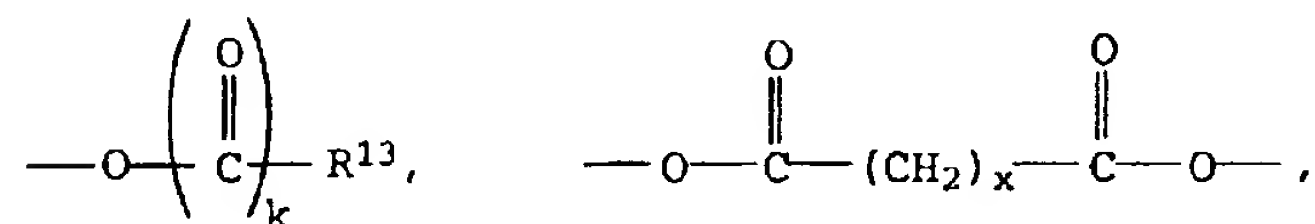
25



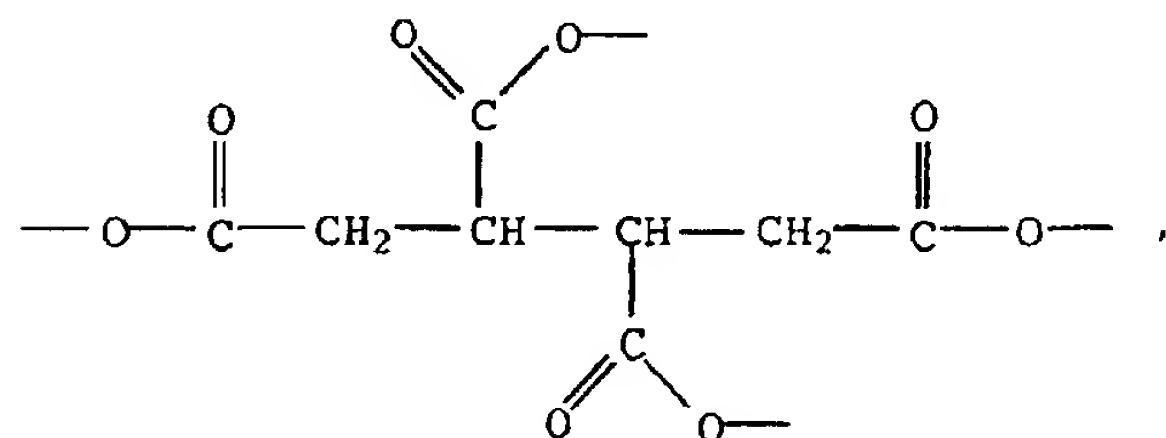
30



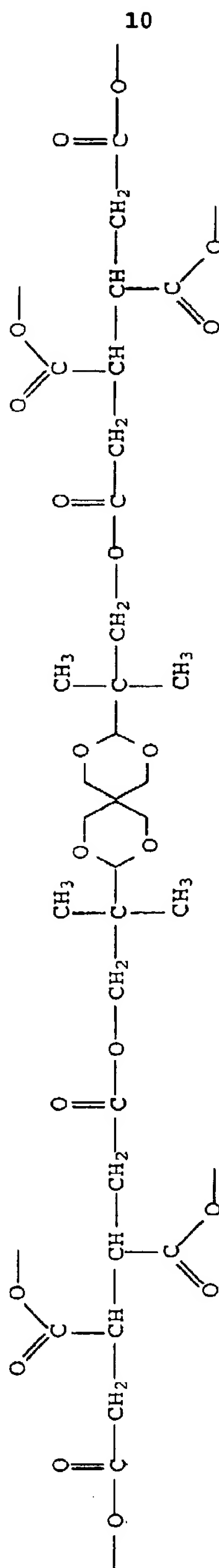
35



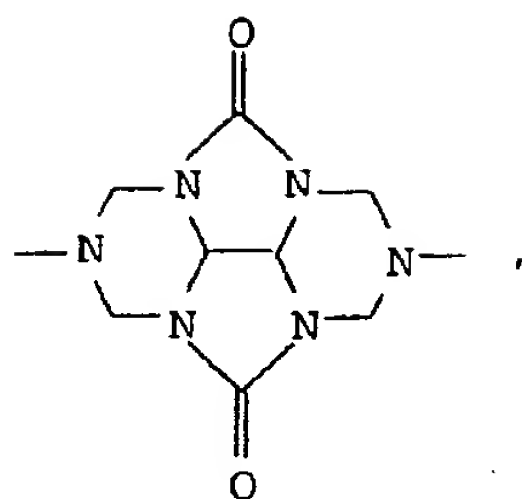
40



45



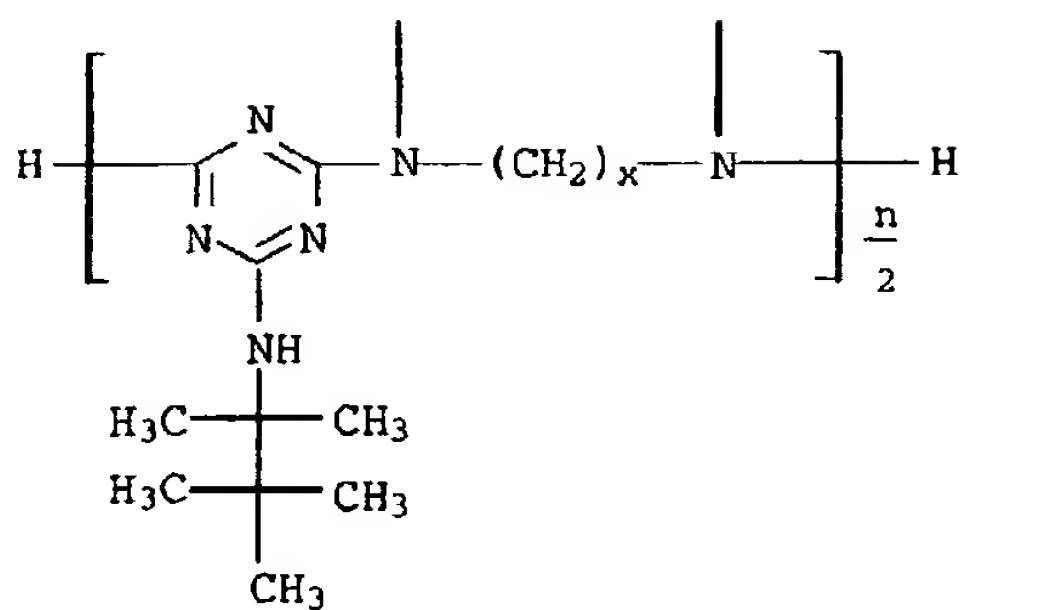
5



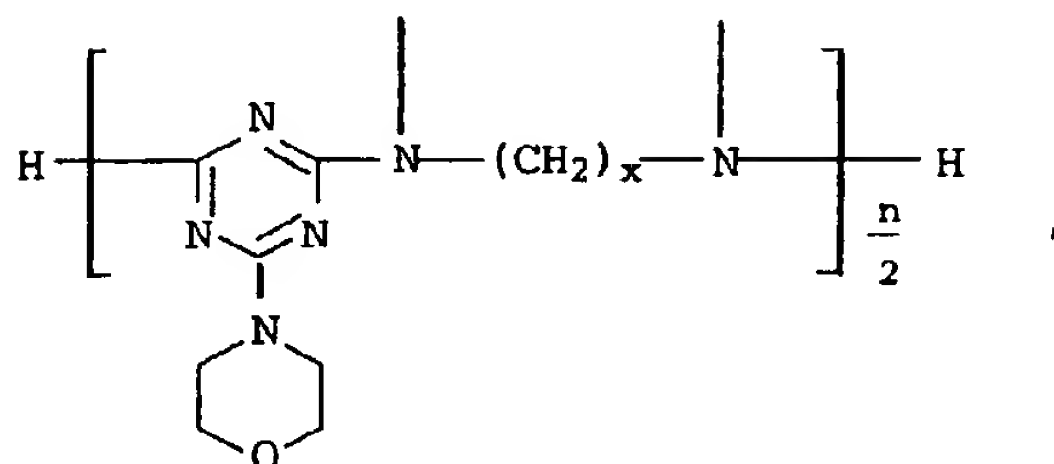
10

15

20

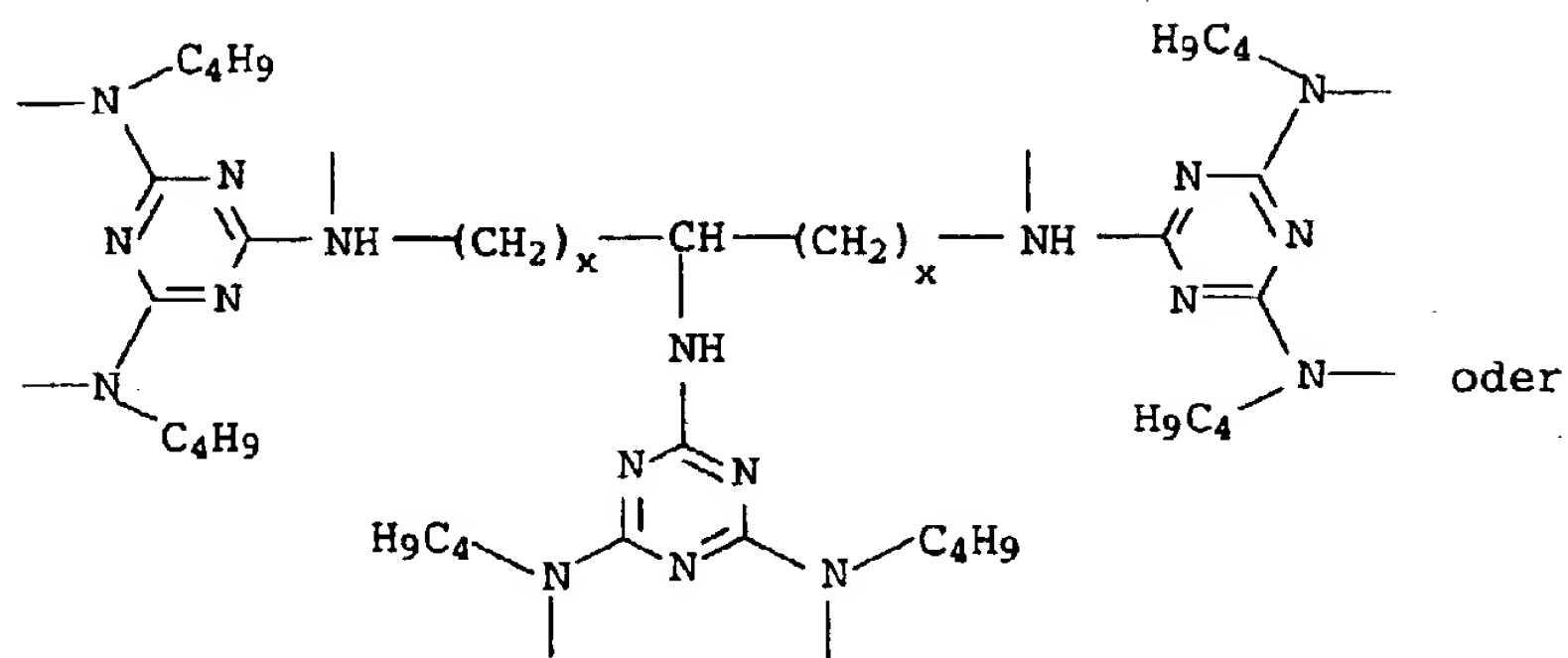


25



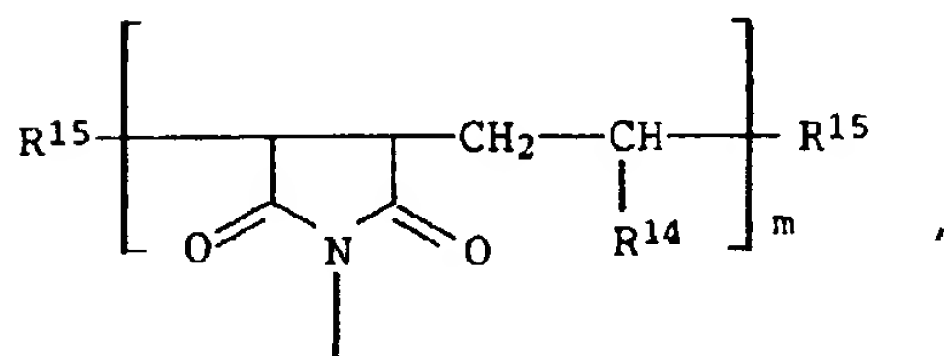
30

35



40

45



wobei

$R^{11}$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl oder  $-(CH_2)_2-COOR^{10}$ ,

5  $R^{12}$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,

$R^{13}$   $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl, Vinyl oder Isopropenyl,

$R^{14}$   $C_8$ - $C_{22}$ -Alkyl,

10

$R^{15}$  Wasserstoff oder einen organischen Rest, wie er bei der radikalischen Polymerisation der Ausgangsmonomeren üblicherweise entsteht,

15  $k$  0 oder 1,

$x$  1 bis 12 und

$n$  eine gerade Zahl  $m$

20

bedeuten.

Ist  $R^7$  einer dieser Reste, so ist  $R^8$  bevorzugt Wasserstoff. Die Variable  $m$  kann dabei 1 bis 100 bedeuten. Bevorzugt ist  $m$  1, 2, 3, 4  
25 oder eine Zahl von 10 bis 50, wobei besonders bei den oligomeren oder polymeren Resten  $R^7$  in der Regel Gemische eingesetzt werden.

Als  $R^{11}$  kommen die gleichen Reste in Betracht, wie sie für  $R^9$  genannt sind. Bevorzugt steht  $R^{11}$  für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl.

30

Als  $R^{12}$  kommen neben Wasserstoff die gleichen Reste in Betracht, wie sie für  $R^{10}$  genannt worden sind. Bevorzugt steht  $R^{12}$  für Wasserstoff.

35 Als  $R^{13}$  kommen besonders Vinyl, Isopropenyl oder  $C_{15}$ - $C_{17}$ -Alkylreste in Betracht.

Als  $R^{14}$  kommen beispielsweise die oben genannten  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkylreste sowie Nonadecyl, Eicosyl, Uneicosyl und Doeicosyl in Betracht.

40 Dabei sind Mischungen verschiedener Reste  $R^{14}$ , die sich in der Länge der Kohlenstoffkette unterscheiden, bevorzugt.

Die Reste  $R^{15}$  sind Wasserstoff oder organische Reste, wie sie bei der radikalischen Polymerisation der Ausgangsmonomeren entstehen,  
45 also z.B. ein Rest, der aus dem Polymerisationsinitiator oder aus

einem intermediär aufgetretenen Radikal entsteht oder ein anderer derartiger Rest, wie er dem Fachmann geläufig ist.

- Bevorzugte Nitroxylverbindungen als Komponente (i) der
- 5 erfindungsgemäßen Monomerenzusammensetzungen sind auch die folgenden:
- 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin,  
 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ol,  
 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on,  
 10 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-acetat,  
 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-2-ethylhexanoat,  
 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-stearat,  
 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-benzoat,  
 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-(4-tert-butyl)benzoat,  
 15 Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-succinat,  
 Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-adipat,  
 Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat,  
 Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-n-butylmalonat,  
 Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-phthalat,  
 20 Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-isophthalat,  
 Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-terephthalat,  
 Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexahydroterephthalat,  
 N,N'-Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-adipinamid,  
 25 N-(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-caprolactam,  
 N-(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-dodecylsuccinimid,  
 2,4,6-Tris-[N-butyl-N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)]-s-triazin,  
 4,4'-Ethylenbis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperazin-3-on),  
 30 N,N'-Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N,N'-bis-formyl-1,6-diaminohexan und Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin-4-yl)phosphit.

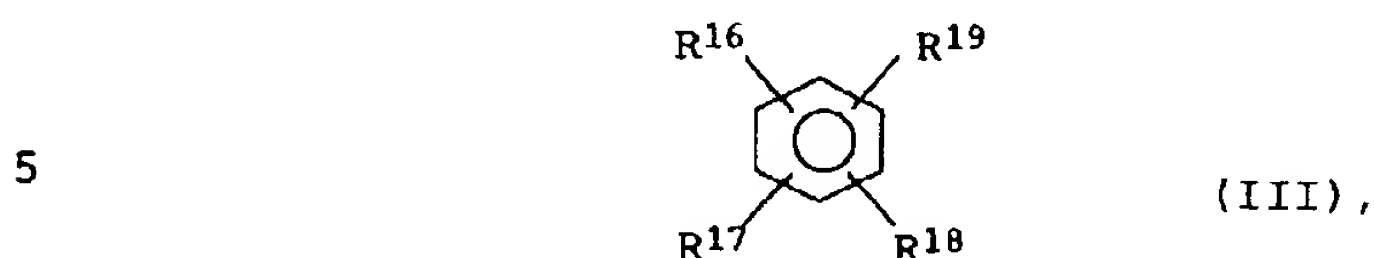
- Die beschriebenen Nitroxylverbindungen lassen sich aus den
- 35 entsprechenden Piperidinverbindungen durch Oxidation z.B. mit Wasserstoffperoxid herstellen. Details zu dieser Oxidation sind z.B. in der älteren deutschen Patentanmeldung 195 101 84.7 genannt. Die sekundären Amine, welche an den  $\alpha$ -C-Atomen keine Wasserstoffatome tragen, wie Piperidinverbindungen, und ihre
- 40 Herstellung sind allgemein bekannt. Da die Oxidationsreaktionen nicht immer vollständig ablaufen, können auch die als Ausgangsverbindungen dienenden Piperidinverbindungen sowie teilweise oxidierte Zwischenstufen in den erfindungsgemäßen Monomerenzusammensetzungen enthalten sein.

45



## 14

Als Komponente (ii) enthalten die beanspruchten Monomermischungen mindestens eine aromatische Nitroverbindung der Formel (III)



worin

- 10  $R^{16}, R^{17}, R^{18}$  und  $R^{19}$  unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Halogen oder einen Rest der Formel CN, SCN, NCO, OH,  $NO_2$ , COOH, CHO,  $SO_2H$  oder  $SO_3H$  bedeuten,
- 15 mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$  und  $R^{19}$  eine Nitrogruppe ist, und der aromatische Ring zusätzlich noch benzoanelliert sein kann.

In Frage kommen Verbindungen wie beispielsweise 1,3-Dinitrobenzol, 1,4-Dinitrobenzol, 2,6-Dinitro-4-methylphenol, 2-Nitro-4-methylphenol, 2,4,6-Trinitrophenol, 2,4-Dinitro-1-naphthol, 2,4-Dinitro-6-methylphenol, 2,4-Dinitrochlorbenzol, 2,4-Dinitrophenol, 2,4-Dinitro-6-sec-butylphenol, 4-Cyano-2-nitrophenol oder 3-Iod-4-cyano-5-nitrophenol. Bevorzugt werden aromatische Nitroverbindungen, wie 2,6-Dinitro-4-methylphenol, 2-Nitro-4-methylphenol, 2,4-Dinitro-6-sec-butylphenol bzw. 2,4-Dinitro-6-methylphenol verwendet, in welchen je einer der Reste  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$  und  $R^{19}$  eine Nitro-, eine Hydroxy- und eine  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe ist.

- 30 Weiter kann der Mischung (B) zusätzlich zu den Komponenten (i) und (ii) noch ein oder mehrere Costabilisatoren aus der Gruppe der aromatischen Nitrosoverbindungen, Phenothiazine, Chinone, Hydrochinone und deren Ether, Phenole und deren Ether, Hydroxylamine und Phenylendiamine, zugesetzt werden.

35

Als aromatische Nitrosoverbindungen kommen z.B. p-Nitrosophenol, p-Nitroso-o-kresol oder p-Nitroso-N,N'-diethylanilin in Betracht.

- Weitere Costabilisatoren können auch substituierte Phenole oder Hydrochinone, beispielsweise die folgenden:
- 40 4-tert-Butylbrenzcatechin, Methoxyhydrochinon, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, n-Octadecyl- $\beta$ -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat, 1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)-butan, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-[ $\beta$ -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxyethyl]-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(2,6-dimethyl-
- 45

15

3-hydroxy-4-tert-butylbenzyl)-isocyanurat oder Pentaerythrit-tetrakis-[ $\beta$ -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionat] sein.

Zur Stabilisierung der erfindungsgemäßen Monomerenzusammen-

5 setzungen enthalten diese Zusammensetzungen eine wirksame Menge der Mischung (B), was im allgemeinen 0,0002 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,0005 bis 0,5 Gew.-%, der Mischung (B), jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomerenzusammensetzung bedeutet.

10

Selbstverständlich können die Mischungen (B) auch Mischungen von verschiedenen erfindungsgemäßen Nitroxyl- und Nitroverbindungen sowie der genannten Costabilisatoren enthalten.

15 Mischung (B) läßt sich den Monomeren vor oder während der Reinigung oder Destillation in einer wirksamen Menge zugeben, um eine vorzeitige Polymerisation zu unterbinden. Im speziellen Fall kann es auch erforderlich sein, die Komponenten (i) und (ii), gegebenenfalls unter Zugabe eines oder mehrerer der genannten  
20 Costabilisatoren, getrennt und dann bevorzugt an räumlich unterschiedlichen Stellen zuzusetzen.

Die erfindungsgemäßen Stabilisatormischungen (B) können entweder in Substanz oder als Suspension oder Lösung unter Zuhilfenahme  
25 von geeigneten Verdünnungsmitteln angewandt werden. Sie können generell zur Inhibierung der vorzeitigen Polymerisation von vorzugsweise radikalisch polymerisierbaren Monomeren verwendet werden und zeigen ihre stabilisierende Wirkung in einem breiten Temperaturbereich. Sie sind bei jeder üblichen Lagertemperatur  
30 von -50 bis +50°C wirksam und ebenso bei erhöhten Temperaturen, wie sie beispielsweise bei der Destillation oder Reinigung der Monomeren angewendet werden. Auch der Druckbereich des Stabilisierungsverfahrens ist unkritisch. Die Stabilisatoren wirken bei Normaldruck und auch bei vermindertem Druck, wie er teilweise bei  
35 Destillationsprozessen angewendet wird.

40

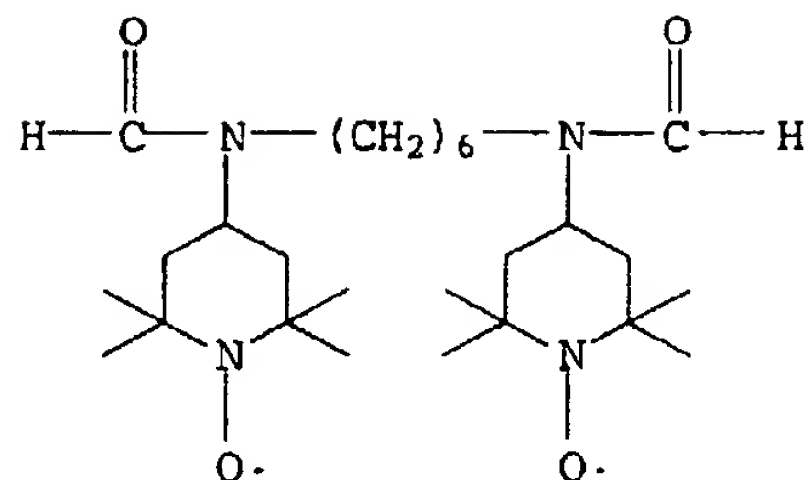
45

## Beispiele

## 1. Herstellung von

5

10



15

20

Eine Suspension aus 540 g (1,37 mol) N,N'-Bis-[2,2,6,6-tetra-methylpiperidin-4-yl]-N,N'-bis-formyl-1,6-diaminohexen, 800 ml Wasser, 150 ml Isobutanol und 200 mg Magnesiumsulfat wurde bei 70°C im Laufe von 2 h mit 600 ml einer 30 gew.-%igen wäßrigen Lösung von Wasserstoffperoxid (19,6 mol) versetzt und anschließend noch 16 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt und das ausgefallene Produkt wie üblich isoliert.

Ausbeute: 85 %, Schmelzpunkt: 169 bis 170°C.

25

Charakterisierungen zeigen, daß das erhaltene und für weitere Versuche eingesetzte Produkt (im folgenden F genannt) zu etwa 60 % die Di-Nitroxylverbindung obiger Formel enthält.

## 2. Mischungen:

30

Stationäre Messungen:

35

40

45

500 g der in nachfolgender Tabelle 1 aufgeführten Mischungen aus Styrol, dem Produkt F und der Nitroverbindung 2,4-Dinitro-6-sec-butylphenol (DNBP) wurden in einem Reaktionsgefäß unter Stickstoff und Normaldruck auf 110°C erhitzt. In diese temperierte Mischung wurden 250 g pro Stunde einer identischen Mischung kontinuierlich zudosiert und die gleiche Menge kontinuierlich entnommen. Im Auslaß wurde der Gleichgewichtspolymergehalt im stationären Zustand gemessen. Nach 360 min wurde ein Stromausfall simuliert (Batch-Betrieb). Die Zudosierung des Inhibitors wurde gestoppt. Die Temperatur wurde innerhalb von 60 min kontinuierlich auf 145°C erhöht. Der Polymergehalt wurde in Abständen von jeweils 30 min gemessen. Folgende Ergebnisse wurden festgestellt.

Tabelle 1

Mischung	Stabilisator (Mischung (B))				Monomer (A)	Stabilisatorgehalt in Gesamtmischung	Polymergehalt im stationären Zustand	Polymergehalt nach 60 min Batch-Betrieb
	Nitroxyl- verbindung	Gew.-%	Nitro- verbindung	Gew.-%	vinylgruppen- haltiges Monomer			
1	F	2	DNBP	98	Styrol	0,15	0,02	0,2
2	F	2,9	DNBP	97,1	Styrol	0,155	0,02	0,2
3	F	3	DNBP	97	Styrol	0,10	0,04	0,6
4	F	1,5	DNBP	98,5	Styrol	0,20	-	-
Vergleich	F	5	DNBP	95	Styrol	0,06	0,08	> 1

## Nichtstationäre Messungen:

In einem 250-ml-Rundkolben, welcher mit Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer ausgestattet war, wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Mischungen unter Stickstoffatmosphäre mittels Ölbad auf 140°C erhitzt und bei dieser Temperatur gehalten.

Mit Erreichen der Endtemperatur von 140°C wurde in zeitlichen Intervallen von 15 min ( $t_0 = 0$  min, ist der Zeitpunkt des Erreichens der Endtemperatur) der Polymergehalt bestimmt.

Die Resultate sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 2

Mischung	Zeitliche Veränderung des Polymergehalts (%)						
	0 min	15 min	30 min	45 min	60 min	75 min	90 min
1	0,08	0,2	0,4	0,6	1,0	>2	-
3	0,1	0,2	0,8	1,0	2,0	-	-
4	0,06	0,1	0,2	0,4	0,8	1	2
Vergleich	0,2	1	>2	-	-	-	-

## Patentansprüche

## 1. Stoffmischungen enthaltend

5

(A) vinylgruppenhaltige Monomere,

10

(B) eine wirksame Menge einer, die vorzeitige Polymerisation der vinylgruppenhaltigen Monomeren während deren Reinigung oder Destillation inhibierende Mischung, enthaltend,

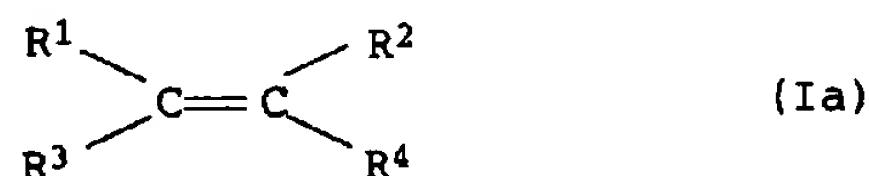
15

(i) 0,05 bis 4,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung (B), mindestens einer N-Oxyl-Verbindung eines sekundären Amins, welches keine Wasserstoffatome an den  $\alpha$ -C-Atomen trägt, sowie

(ii) 99,95 bis 95,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung (B), mindestens einer Nitroverbindung.

20 2. Stoffmischungen nach Anspruch 1, enthaltend 0,1 bis 4,0 Gew.-% der Komponente (i) und 99,9 bis 96,0 Gew.-% der Komponente (ii), jeweils bezogen auf die Gesamtmischung (B).

25 3. Stoffmischungen nach den Ansprüchen 1 oder 2, welche als vinylgruppenhaltige Monomere (A) Verbindungen der Formel (Ia)



30

enthalten und worin bedeuten:

35  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -Alkenyl, unsubstituierte oder substituierte aromatische oder heteroaromatische Reste oder Halogen,

40 mit der Bedingung, daß nicht mehr als zwei dieser Reste zugleich unsubstituierte oder substituierte aromatische oder heteroaromatische Reste sind.

4. Stoffmischungen nach den Ansprüchen 1 oder 2, welche als vinylgruppenhaltige Monomere (A) Verbindungen der Formel (Ib)

45



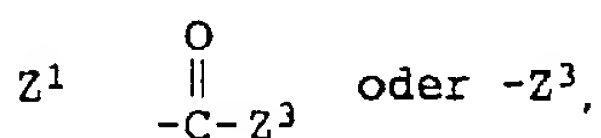


enthalten, wobei

5

Q Sauerstoff oder eine Gruppe  $-\text{NZ}^2-$ ,

10



15

$\text{Z}^2$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl oder gemeinsam mit  $\text{Z}^3$  eine gesättigte oder ungesättigte  $\text{C}_3$ -,  $\text{C}_4$ - oder  $\text{C}_5$ -Alkylenbrücke, in der bis zu zwei Gruppen  $\text{CH}_2$  durch  $\text{NH}$ ,  $\text{N}(\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl),  $\text{N}(\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -Aryl) oder Sauerstoff und bis zu zwei Gruppen  $\text{CH}$  durch  $\text{N}$  ersetzt sein können

und

20

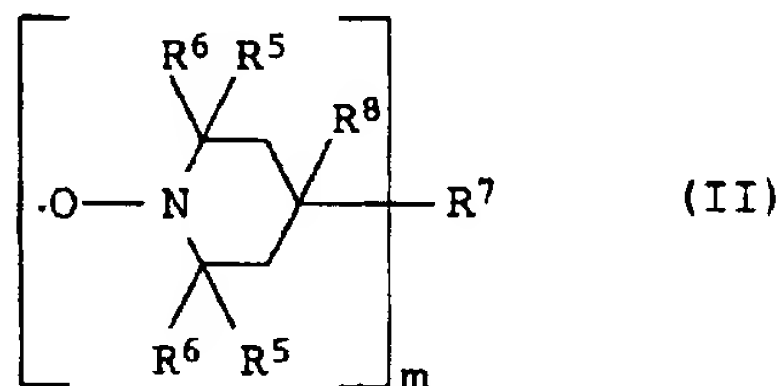
$\text{Z}^3$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl oder einen Rest, der zusammen mit  $\text{Z}^2$  eine gesättigte oder ungesättigte  $\text{C}_3$ -,  $\text{C}_4$ - oder  $\text{C}_5$ -Alkylenbrücke, in der bis zu zwei Gruppen  $\text{CH}_2$  durch  $\text{NH}$ ,  $\text{N}(\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl),  $\text{N}(\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -Aryl) oder Sauerstoff und bis zu zwei Gruppen  $\text{CH}$  durch  $\text{N}$  ersetzt sein können,

25

bedeuten.

5. Stoffmischungen nach den Ansprüchen 1 bis 4, welche als Komponente (i) mindestens eine Verbindung der Formel (II)

30



35

aufweisen, worin

40

$\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  unabhängig voneinander jeweils  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl, Phenyl oder gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten Kohlenwasserstoffring,

45

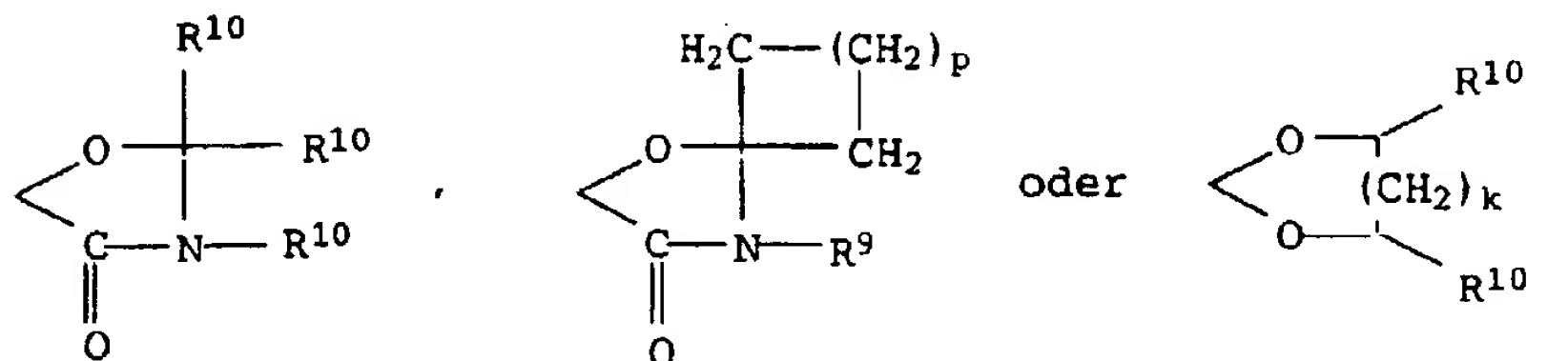
R<sup>7</sup> Wasserstoff, Hydroxy, Amino oder einen m-wertigen über Sauerstoff oder Stickstoff gebundenen organischen Rest oder zusammen mit R<sup>8</sup> Sauerstoff oder eine unter R<sup>8</sup> definierte Ringstruktur,

5

R<sup>8</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder zusammen mit R<sup>7</sup> Sauerstoff oder zusammen mit R<sup>7</sup> und dem C-Atom, an das sie gebunden sind, folgende Ringstrukturen

10

15



wobei für die Fälle, in denen R<sup>7</sup> mit R<sup>8</sup> einen gemeinsamen Rest bildet, m = 1 ist,

20

R<sup>9</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-COOR<sup>10</sup>,

R<sup>10</sup> gleiches oder verschiedenes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl,

25

k 0 oder 1,

z und p unabhängig voneinander jeweils 1 bis 12 und

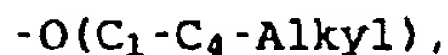
m 1 bis 100

30

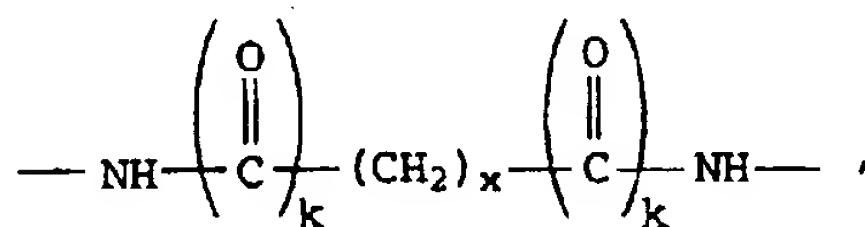
bedeuten.

6. Stoffmischungen nach Anspruch 5, worin R<sup>7</sup> in Formel (II) ein Rest der Formel

35

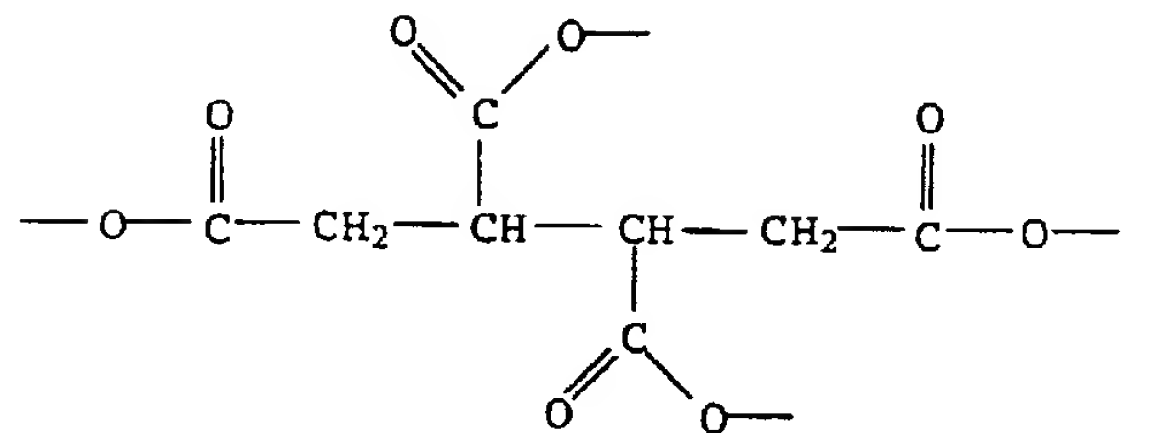
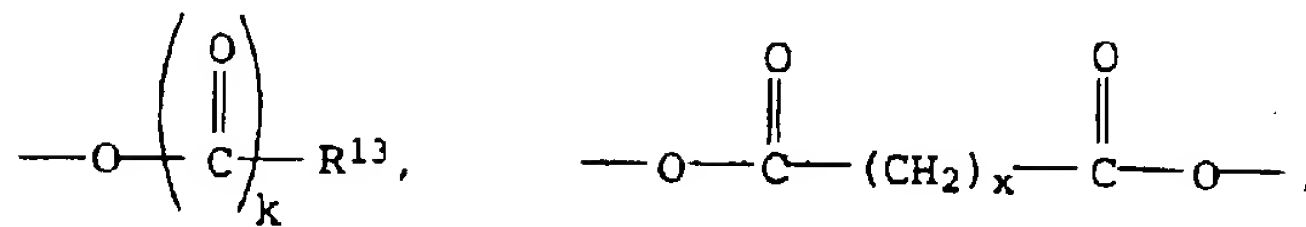
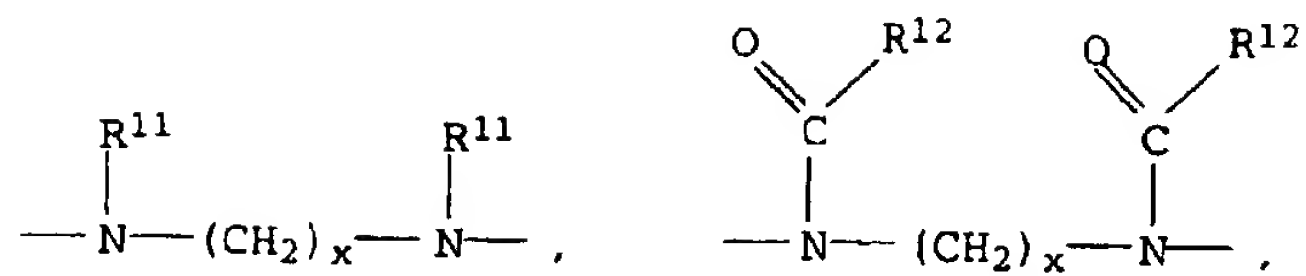


40



45

23



20

25

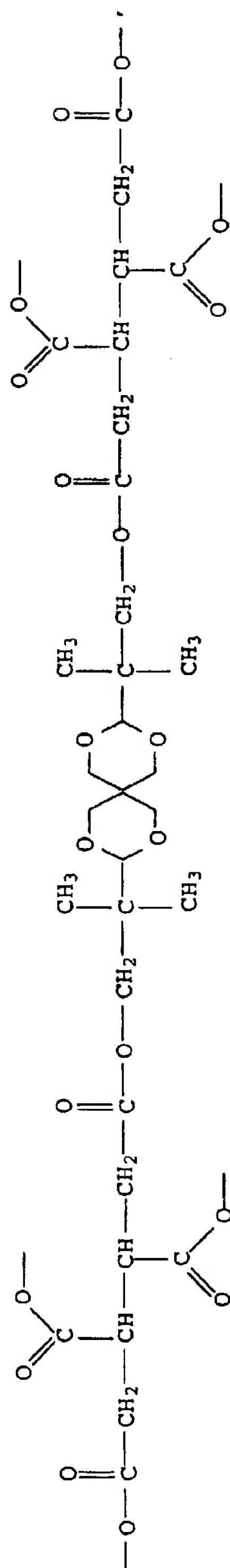
30

35

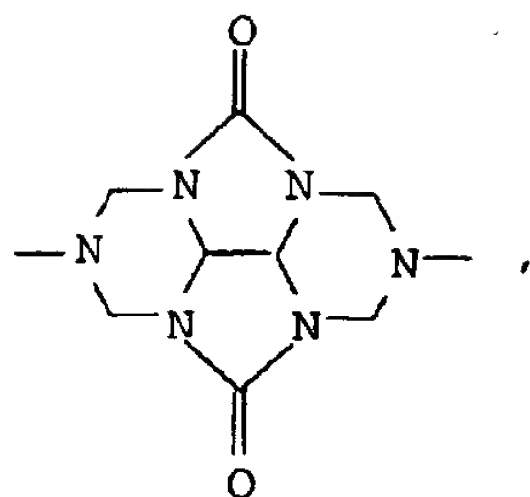
40

45

24

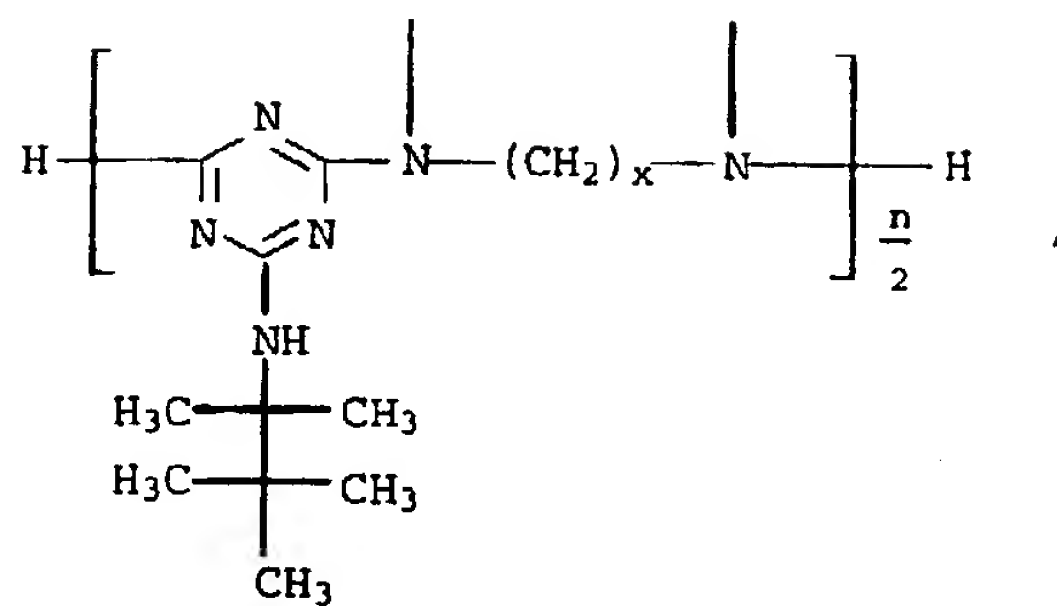


5



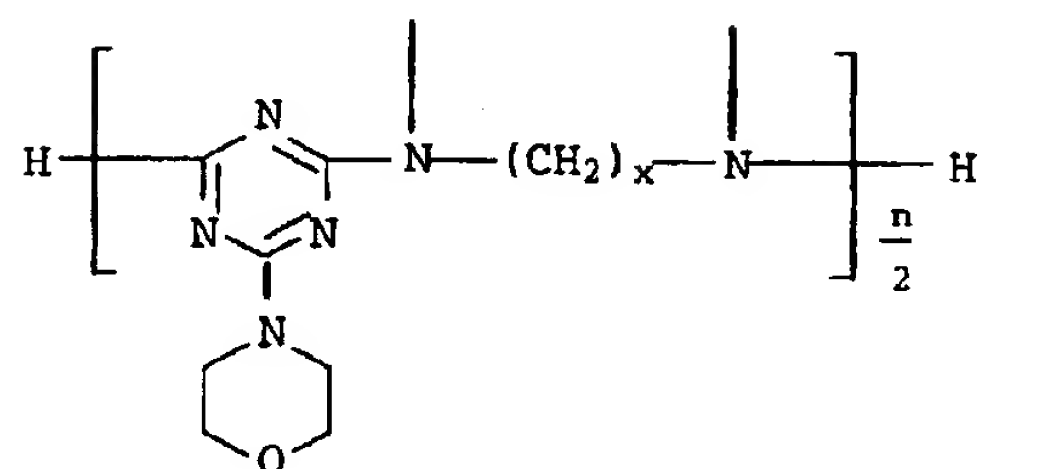
10

15



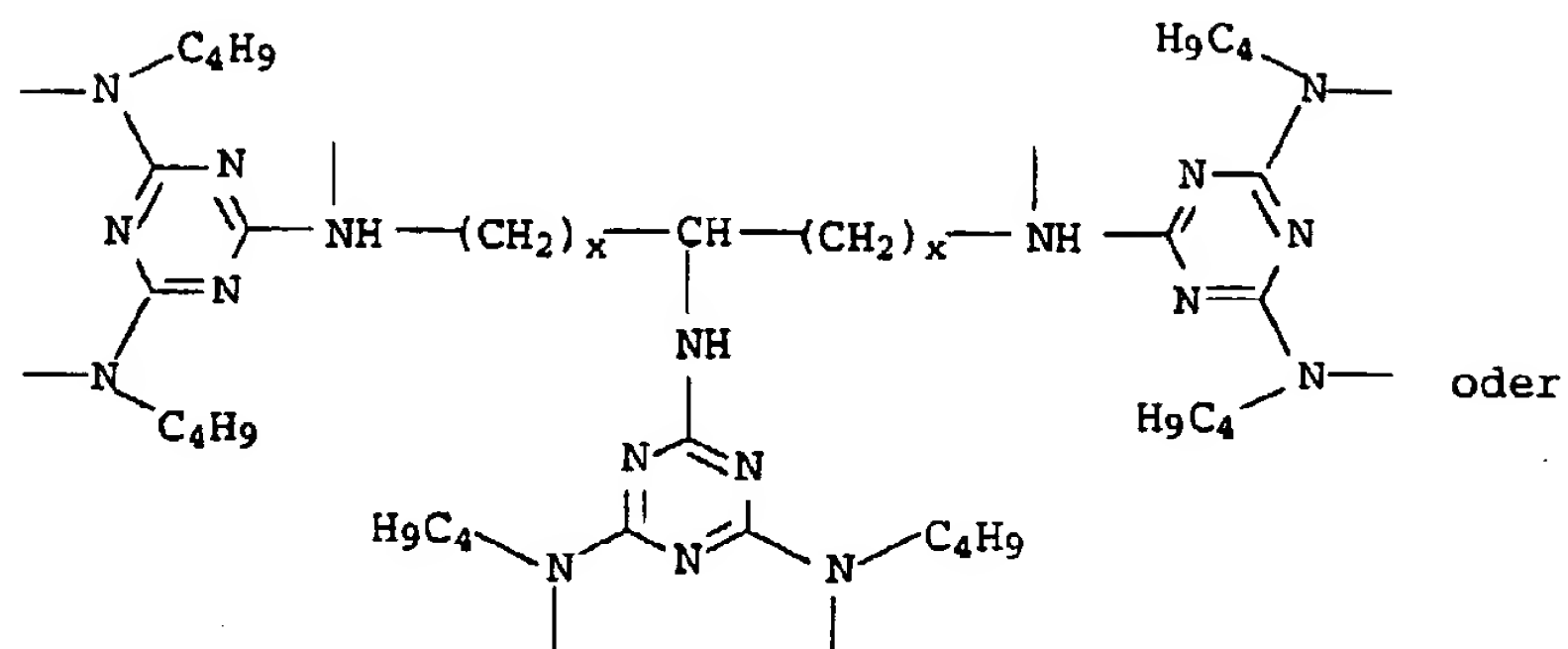
20

25



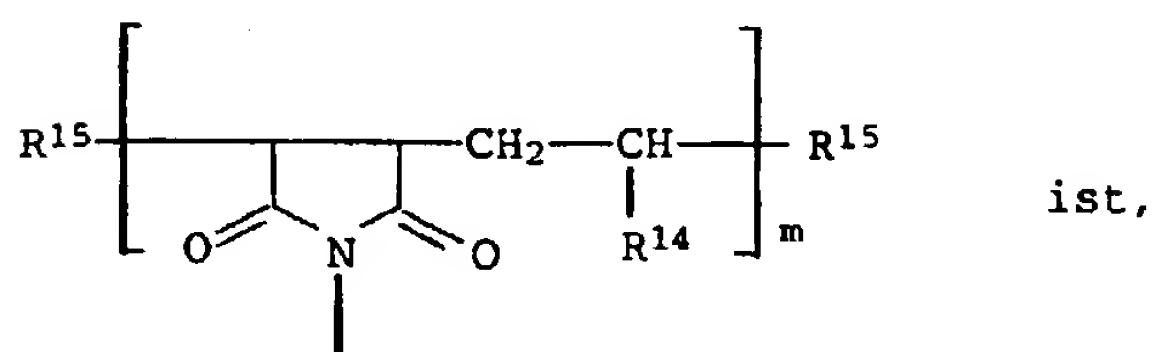
30

35



40

45



wobei

$R^{11}$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl oder  $-(CH_2)_2-COOR^{10}$ ,

5  $R^{12}$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,

$R^{13}$   $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl, Vinyl oder Isopropenyl,

$R^{14}$   $C_8$ - $C_{22}$ -Alkyl,

10

$R^{15}$  Wasserstoff oder einen organischen Rest, wie er bei der radikalischen Polymerisation der Ausgangsmonomeren (A) üblicherweise entsteht,

15  $k$  0 oder 1,

$x$  1 bis 12 und

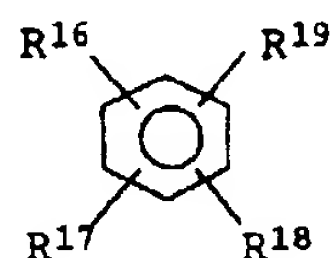
$n$  eine gerade Zahl  $m$

20

bedeuten.

7. Stoffmischungen nach den Ansprüchen 1 bis 6, welche als Komponente (ii) mindestens eine aromatische Nitroverbindung der Formel (III)

25



(III)

30

enthalten, worin

$R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$  und  $R^{19}$  unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Halogen oder einen Rest der Formel CN, SCN, NCO, OH,  $NO_2$ , COOH, CHO,  $SO_2H$  oder  $SO_3H$  bedeuten,

35

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$  und  $R^{19}$  eine Nitrogruppe ist, und der aromatische Ring zusätzlich noch benzoanelliert sein kann.

40

8. Stoffmischungen nach Anspruch 1, welche mindestens eine aromatische Nitroverbindung der Formel (III) enthält, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$  und  $R^{19}$  jeweils eine Nitrogruppe, eine Hydroxygruppe und eine  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe ist.

45

9. Stoffmischung (B) nach den Ansprüchen 1, 2, 5 bis 8, welche  
zusätzlich zu den Komponenten (i) und (ii) noch einen oder  
mehrere Costabilisatoren aus der Gruppe der aromatischen  
Nitrosoverbindungen, Phenothiazine, Chinone, Hydrochinone und  
deren Ether, Phenole und deren Ether, Hydroxylamine und  
Phenylendiamine enthalten.
10. Verfahren zur Inhibierung der vorzeitigen Polymerisation  
von vinylgruppenhaltigen Monomeren während deren Reinigung  
oder Destillation, dadurch gekennzeichnet, daß man den Mono-  
meren vor oder während der Reinigung oder Destillation eine  
Mischung (B) gemäß den Ansprüchen 1, 2, 5 bis 9 in einer  
wirksamen Menge zusetzt.
11. Verfahren zur Inhibierung der vorzeitigen Polymerisation  
von vinylgruppenhaltigen Monomeren, während deren Reinigung  
oder Destillation, dadurch gekennzeichnet, daß man den  
Monomeren vor der Reinigung oder Destillation die Kompo-  
nenten der Mischung (B) gemäß den Ansprüchen 1, 2, 5 bis 9  
einzeln in jeweils wirksamer Menge zusetzt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß  
man die Komponenten an räumlich unterschiedlichen Stellen  
zusetzt.
13. Verwendung von Mischung (B) nach den Ansprüchen 1, 2, 5 bis 9  
zur Inhibierung der vorzeitigen Polymerisation von radika-  
lisch polymerisierbaren Monomeren.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/02758

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C7/20 C07C15/44 C07C15/46 C07C51/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 254 760 A (WINTER ROLAND A E ET AL) 19 October 1993 cited in the application see the whole document -----	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 September 1997

Date of mailing of the international search report

22.09.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Arias-Sanz, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/02758

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5254760 A	19-10-93	AU 4425093 A	03-02-94
		BR 9303023 A	15-03-94
		CA 2101359 A	30-01-94
		CN 1084155 A	23-03-94
		DE 69310044 D	28-05-97
		EP 0581737 A	02-02-94
		ES 2101995 T	16-07-97
		JP 6166636 A	14-06-94
-----			

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02758

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C07C7/20 C07C15/44 C07C15/46 C07C51/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 254 760 A (WINTER ROLAND A E ET AL) 19. Oktober 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1-13

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. September 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22.09.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Arias-Sanz, J

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02758

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5254760 A	19-10-93	AU 4425093 A	03-02-94
		BR 9303023 A	15-03-94
		CA 2101359 A	30-01-94
		CN 1084155 A	23-03-94
		DE 69310044 D	28-05-97
		EP 0581737 A	02-02-94
		ES 2101995 T	16-07-97
		JP 6166636 A	14-06-94
-----			